

커피 슬러지 바이오차의 Cu와 Cd 흡착제거 특성 연구

김병문¹ · 강창환¹ · 양재규² · 나정균¹ · 정종암¹ · 정형진¹ · 임진환¹ · 고경민¹ · 김완희¹ · 장윤영^{1*}

¹광운대학교 환경공학과

²광운대학교 교양학부

Cu and Cd Sorption of the Biochar Derived from Coffee Sludge

Byung-Moon Kim¹ · Chang-Hwan Kang¹ · Jae-Kyu Yang² · Jung-Kyun Na¹ · Jong-Am Jung¹
Hyung-Jin Jung¹ · Jin-Hwan Lim¹ · Kyung-Min Ko¹ · Wan-Hee Kim¹ · Yoon-Young Chang^{1*}

¹Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²Division of General Education, Kwangwoon University

ABSTRACT

In this study, the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution on the biochar derived from used coffee grounds at different pyrolysis temperatures has been investigated as a potential low-cost treatment method for heavy metal-containing waters. Three biochar samples prepared by heating coffee sludge at temperature of 300°C (B300), 500°C (B500), and 700°C (B700) were tested for the adsorption capacity and kinetics of Cd and Cu. Also the influencing factor of heavy metal removal by ion exchange in terms of cation exchange capacity (CEC) of each biochar was measured. Adsorption of Ca and Cu by biochar produced at higher pyrolysis temperature showed higher adsorption capacity but the optimal pyrolysis temperature based on performance and economy was known as 500°C. Sorption of Cu and Cd by biochar followed a Langmuir model at pH 6~6.5, attributing mainly to surface sorption. The biochar was more effective in Cu and Cd sorption than activated carbon (AC), with BC 500 being the most effective, which indicates that sorption of Cd and Cu by coffee sludge biochar is partly influenced by chemical sorption on surface functional group as well as physical sorption.

Key words : Pyrolysis, Biochar, Sorbent, Metal, Coffee sludge

1. 서 론

폐광산이나 군 사격장 등 구리나 카드뮴과 같은 독성 중금속들이 토양에 노출되어 있는 경우에는 강우에 의해 지하수나 주변하천으로 용출되어 주변 생태계에 악영향을 줄 수 있는 위험성이 존재한다. 따라서 적절한 확산 방지를 위한 기술개발이 요구된다. 현재 다양한 방법들이 소개되어 있지만 특히 경제적이고 환경 친화적인 기술들에 대한 요구가 증대되고 있다(Aristidis and Kallirroy-Ioanna, 2010, Ednilton et al., 2006, Fábio et al., 2008, Shahryar et al., 2011).

최근 다양한 바이오매스를 이용하여 높은 온도에서 열분해하여 제조된 다공성의 바이오차에 대한 연구가 주목

을 받고 있으며, 특히 중금속과 같은 오염물질을 제거할 수 있는 능력에 대한 연구가 활발히 진행중이다(Laird et al., 2009, Zheng et al., 2010).

Dinesh et al.(1997)은 바이오 오일을 얻기위해 목본류를 고속 열분해하여 얻은 부산물인 바이오차를 이용하여 중금속들에 대한 흡착실험을 수행한 바 있으며, 또한 계분이나 목본류에서 얻은 바이오차를 이용하여 물과 토양에서 Cd(II)을 포함한 중금속들의 고정화 효과를 알아본 연구들이 보고된 바 있다(Luke and Marta, 2011, Minori et al., 2010). Lu et al.(2012)은 하수슬러지 바이오차를 이용하여 납의 흡착능력과 반응기작을 연구하였으며, Cao et al.(2009)은 가축분뇨에서 얻은 바이오차를 이용하여 납을 효과적으로 제거한 연구들도 보고되었다.

*Corresponding author : yychang@kw.ac.kr

원고접수일 : 2012. 3. 1 심사일 : 2012. 3. 12 게재승인일 : 2012. 3. 12

질의 및 토의 : 2012. 6. 30 까지

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

국내에서 한해 발생하는 목질계 폐기물은 연간 581만 톤으로 추산되며, 이중 숲 가꾸기 사업을 위해 간벌된 채 그대로 방치되는 양이 연간 246만톤, 개발사업에서 발생한 폐목재가 97만톤, 그밖의 폐목재도 238만톤에 달한다(김정대, 2008). 또한 국내에서 연간 82,000 m³의 폐벌목이 발생되고 있으나 이중 60% 정도만이 재활용되고 있으며, 나머지는 임지내에 폐기된다.

바이오 숯은 모든 바이오매스 즉 임목, 농수산물, 축산물 자체 또는 부산물을 열분해과정을 통하여 생성되는 것으로 공기공급이 제어되는 조건하에서 산화반응의 발열에 의해서 탄소화가 진행되는데, 이때 반응에 의해 오일같은 액체와 탄소함량이 많은 고체의 탄화수소 혼합물인 바이오차가 생성된다.

섬유소와 다당류 탄수화물을 가열하면, 당류는 열분해에 의해 휘발성분을 생성하며, 리그닌은 쉽게 분해하지 않으므로 숯을 생산한다. 열분해 온도가 상승하면, CH₄, H₂, C_xH_y 및 CO 가스가 증가하고 반대로 CO₂는 감소한다. 바이오차는 연소 반응성이 높고, 기공성이 있어 흡연과 같은 순수한 탄소와는 전혀 다른 성질을 가지고 있으며, 큰 표면적과 흡착용량을 가지며 열분해 조건과 연료의 물리적, 화학적인 특성에 따라 달라진다. 바이오매스를 가열하면 200°C까지는 바이오매스중의 수분이 증발하고, 250°C 전후부터 열분해가 시작되어 700°C 이상에서는 가스화 반응이 진행된다. 일반적으로 열분해는 상압, 400~600°C에서 진행되며 기체인 가연성가스, 액체인 타르, 고체인 탄화물이 생성된다. 이들의 생성 비율은 열분해 온도, 가열속도, 목재의 입경 등에 의존한다(이수민, 2011).

바이오차는 표면의 견인력과 흡착력에 의해 수중에 존재하는 유기물질을 제거한다. 유기물제거 또는 흡착에 가장 중요한 요소는 바이오차의 높은 비표면적과 세공구조 등과 같은 물리적인 특성과 표면의 화학적 특성이다. 바이오차의 구조가 일반탄소(카본블랙)와 다른 점은 표면에 산소를 포함하는 복합화합물(oxygen complex)과 같은 표면화합물이 존재하며 주로 카르복실(carboxyl) 그룹, 카르보닐(carbonyl) 그룹과 락톤(lacton) 그룹이 결합한 카르복실 그룹, 페놀그룹 그리고 카르보닐 그룹 등 네가지 형태로 나타난다. 이와 같은 산소화합물이 바이오차로 하여금 극성특성을 띄게 하는 특성인 소수성(hydrophobicity), 산도(acidity), 음전하를 갖게 하며 유기물의 이온성 물질의 흡착능력도 갖게 한다(Lehmann and Joseph, 2009)

그 외에도 바이오차는 난분해성 물질이어서 표면에 흡착된 중금속은 오랜기간 동안 안정적으로 유지될 수 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 바이오차의 특성은 환경적으

로 여러 가지 주요 기능을 나타내고 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 바이오차 제조방법

본 연구에서는 바이오매스를 열분해하여 다양한 기능을 나타내는 바이오차(biochar)의 중금속 흡착능력을 알아보기 위하여 일반 커피전문점에서 얻은 커피슬러지를 세라믹 용기에 담고 뚜껑을 닫은 후 질소가스로 산소유입을 차단한 전기로(Thermolyne 48000)에 주입하여 열분해를 개시하였다. 열분해 온도는 전기로를 10°C min⁻¹의 속도로 승온하여 각 300, 500, 700°C 조건에서 4시간 동안 열분해를 진행하였다. 열분해 후 얻어진 바이오 시료들은 상온에서 식힌 후 미분 전기 분쇄기(IKA, A11)를 이용하여 분말로 분쇄한 후 1 mm 이하의 시료들을 체거름하였다. 준비된 바이오차 시료들은 아세톤을 사용하여 회전 교반기에서 기름 성분들을 40분간 추출하고 증류수로 여러 번 세정한 후 건조 후에 사용하였다.

2.2. 바이오차 특성분석

각 바이오 차의 pH는 증류수에 바이오차의 양을 1:5 wt/wt 비율로 주입한 후 완전 교반하여 1 hr 동안 정치시킨 후 pH 미터(Orion 720)를 사용하여 측정하였으며, 바이오 숯의 CEC(Cation Exchange Capacity)는 modified NH₄-C acetate compulsory displacement method를 사용하여 측정하였다. 각 바이오차의 수율 값은 주입된 원재료의 건조 질량대비 열분해 후 얻어진 바이오차의 건조 질량을 측정하여 계산하였다.

2.3. 중금속 흡착실험 및 분석

중금속 제거실험은 각 온도조건 300, 500, 700°C에서 열분해하여 제조된 각 바이오 차를 대상으로 각 실험조건에서 50 mL polypropylene conical tube (Falcon)에 대상오염물질이 포함된 인공 오염수와 바이오차 혼합용액 50 mL를 채우고 rotator (FINEPCR)를 사용하여 3 rpm 속도로 일정 기간 교반하며 흡착 제거실험을 수행하였다. 반응기간 일정 pH를 유지하기 위한 실험에서는 각 pH의 완충용액(SAMCHUN)을 첨가하여 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 혼합용액은 0.45 µm syringe filter(SmartPor)로 고형물을 여과한 후 중금속의 침전을 방지하기 위하여 몇 방울의 5 M 질산을 주입한 후 용액중 오염물질의 잔류농도를 분석하였다. 여액 내의 잔여 중금속 이온의 농도는 ICP-OES(Perkins Elmer Optima 2000DV)를 이용하여 실시하였다.

Table 1. Chemical analysis of the biochars and the activated carbon (AC)

Biomass	Temperature (°C)	CEC (cmol kg ⁻¹)	Exchangeable base cations (cmol kg ⁻¹)				Yield (%)
			Ca	K	Na	Mg	
Coffee Sludge	RAW	17.03	1.41	3.11	2.26	3.12	100
	300	4.47	0.05	0.37	1.68	0.86	33
	500	33.58	1.28	5.97	2.93	2.63	25
	700	34.63	0.90	9.15	2.46	1.86	24
Activated Carbon (AC)	—	28.04	4.81	0.07	1.99	0.60	—

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 바이오차의 물리화학적 특성

세 가지 온도조건에서 열분해시켜 얻은 바이오차의 양이온교환용량(CEC) 및 제조수율을 Table 1에 정리하였다. 열분해온도를 300°C에서 500°C로 증가시키에 따라 바이오차의 알칼리도 및 양이온교환용량(CEC)의 증가가 뚜렷이 나타났다. 그러나 500°C에서 700°C로 증가시켰을 때에는 앞의 온도변화에서와 비교시 알칼리도 및 CEC 값의 변화폭이 적었다.

원재료의 중량에 비해서 열분해온도를 증가시키에 따라 잔류 바이오매스의 중량은 감소하였는데, 열분해 온도 300°C에서는 바이오차의 수율이 33%, 500°C에서는 바이오차의 수율이 25%, 700°C에서는 바이오차의 수율이 24%로 얻어졌는데, 500°C 이후에는 바이오매스 함량의 변화가 둔화되었다.

3.2. Cu(II)과 Cd(II)의 등온 흡착능

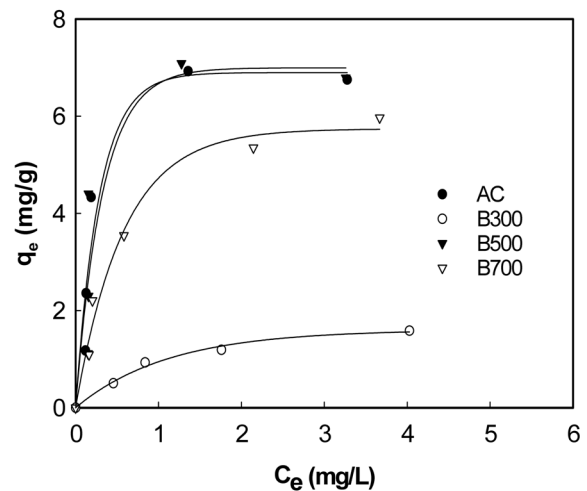
제조된 바이오차의 Cd와 Cu의 최대흡착능 및 흡착 강도를 알아보기 위하여 실험에서 얻어진 흡착 결과를 Langmuir와 Freundlich 모델식에 적용하여 각 모델식의 일치여부를 비교하여 보았다. Langmuir와 Freundlich 모델식은 각각 식 (1)과 (2)와 같다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{b} \quad (\text{Langmuir model}) \quad (1)$$

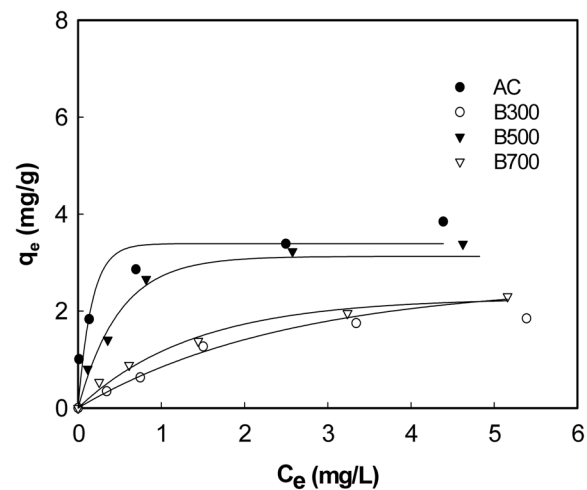
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Freundlich model}) \quad (2)$$

여기서 $C_e(\text{mg/L})$ 은 용액중의 평형농도이고, $q_e(\text{mg/g})$ 는 평형조건에서 바이오차에 흡착된 중금속의 양이며, $b(\text{mg/g})$ 는 최대흡착량, n 는 흡착강도와 연관된 Freundlich 상수이며, $a(\text{L/mg})$ 와 $K(\text{L/g})$ 는 각각 Langmuir와 Freundlich 모델식의 상수다.

각 온도조건에서 제조된 커피슬러지 바이오차에 대해



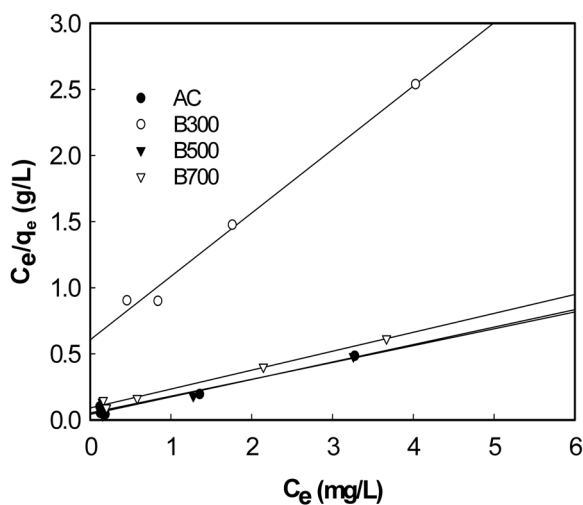
(a) Cu(II)



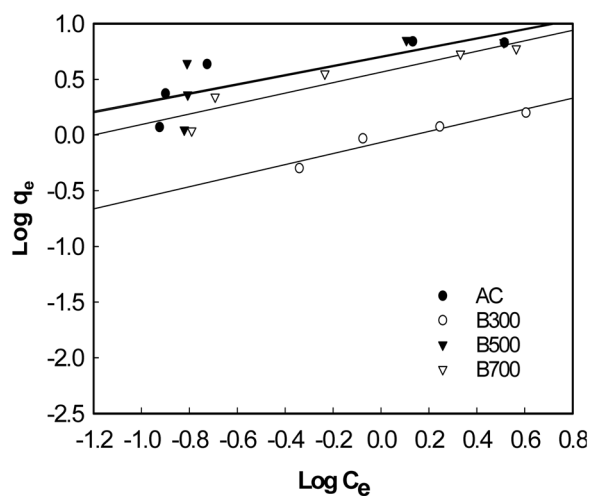
(b) Cd(II)

Fig. 1. Adsorption isotherms of Cu(II) and Cd(II) by biochar and activated carbon (biochar dosage 0.5 g/L, initial Cu(II) and Cd(II) concentration 0.5-6 mg/L, initial pH = 6).

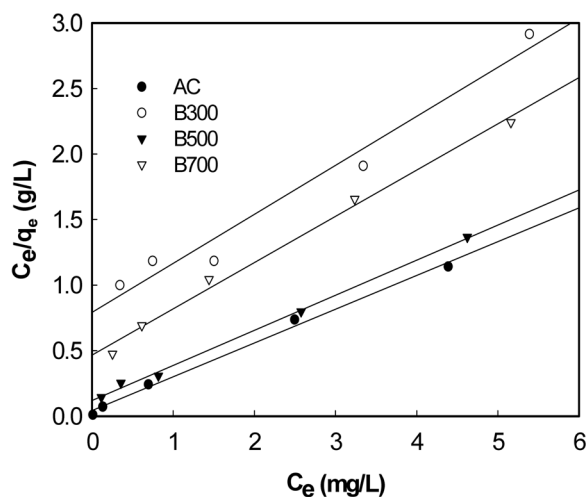
여러 초기 농도조건의 Cd와 Cu의 평형 흡착결과를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 Fig. 1에서 얻어진 실험결과를 Langmuir와 Freundlich 모델식에 대입하여 두 모델식에



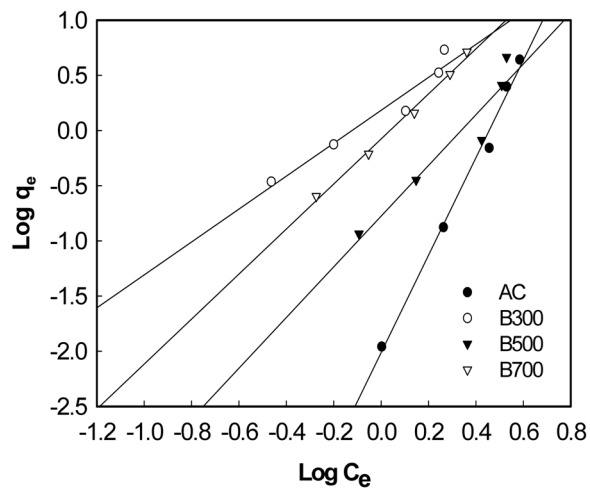
(a) Cu(II)



(a) Cu(II)



(b) Cd(II)



(b) Cd(II)

Fig. 2. Langmuir isotherm model for Cu(II) and Cd(II) adsorption onto the biochar and activated carbon.

Fig. 3. Freundlich isotherm model for Cu(II) and Cd(II) adsorption onto the biochar and activated carbon.

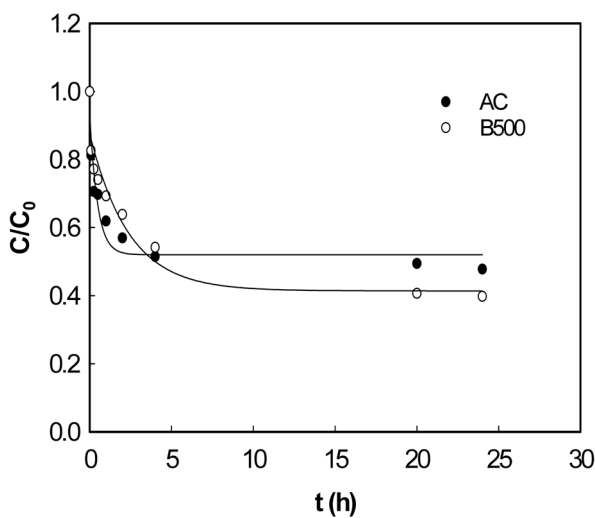
대한 선형관계 정도를 Fig. 2와 3에 나타내었으며 그 결과를 Table 2에 정리하였다.

각 온도조건에서 제조된 바이오차의 Cd 과 Cu의 흡착 선형 상수 값을 비교해보면 흡착실험결과가 Freundlich isotherm보다는 Langmuir model식에 모두 더 잘 표현되는 것으로 나타났으며(r^2 for Langmuir $\gg r^2$ for Freundlich), B300, B500, and B700의 최대 흡착량은 Cd의 경우에 각각 2.674, 3.745, 2.833이고 Cu의 경우에 2.088, 7.874, 7.042인 것으로 나타나 대체적으로 Cu에 대해 흡착능이 높은 것으로 나타났다. 또한 온도조건별 제조된 바이오차의 중금속 흡착능을 보면 500°C에서 제조된 바이오차의 경우가 가장 높은 흡착능을 보여주었으며, 상업용

활성탄과 유사한 흡착능을 나타내었다. 또한 Cd과 Cu의 흡착능을 보면 Cu의 경우가 Cd에 비하여 더 효율적인 제거가 가능함을 알 수 있었다. Langmuir식의 상수 q_m 는 흡착에너지와 연관되어있는데 Table 2에 나타난 결과를 보면 B300은 B500과 B700에 비하여 Cd와 Cu 모두 훨씬 적은 결합에너지를 나타내고 있음을 알 수 있다(Cu: 0.79, 2.44, and 1.58 L/mg for B300, B500, and B700, Cd: 0.44, 2.24, and 0.76 L/mg for B300, B500, and B700). 바이오차의 중금속 등온흡착이 Freundlich model에 잘 맞지 않는 이유는 흡착자리의 공급이 바이오차 표면에 무한정 제공되지 않아 단일 층 흡착만이 가능하기 때문인 것으로 판단된다. 바이오차의 중금속 흡착능력은

Table 2. Isotherm constants for adsorption of Cu(II) and Cd(II) onto biochar

		Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		a	b (mg/g)	r^2	n	k	r^2
AC	Cu	3.22	7.576	0.976	2.43	5.09	0.691
	Cd	5.98	3.891	0.994	0.230	0.01	0.991
B300	Cu	0.79	2.088	0.989	2.01	0.86	0.919
	Cd	0.44	2.674	0.969	0.67	1.52	0.945
B500	Cu	2.44	7.874	0.945	2.42	4.98	0.585
	Cd	2.24	3.745	0.990	0.43	0.17	0.871
B700	Cu	1.58	7.042	0.989	2.13	3.66	0.872
	Cd	0.76	2.833	0.992	0.49	0.84	0.993

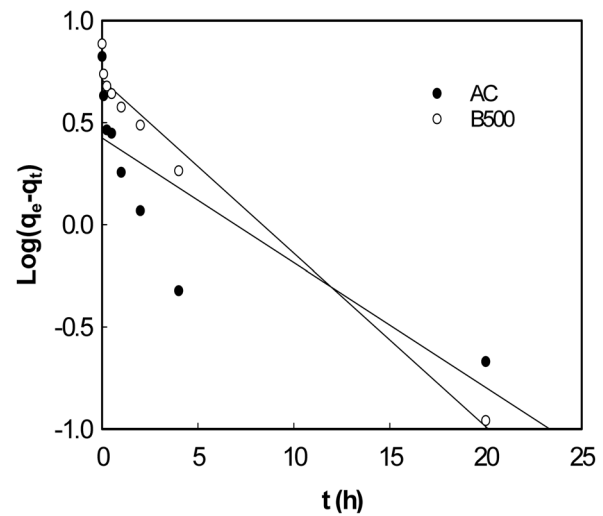
**Fig. 4.** Effect of contact time on the removal of Cu(II) onto biochar B500 and activated carbon (biochar dosage 0.5 g/L, initial Cu(II) concentration 6 mg/L, initial pH = 6).

여러 가지 변수들이 존재하기 때문에 다른 중금속 흡착제와 직접적인 비교는 어렵지만 중금속 흡착제로서 활용 가능성을 확인할 수 있었다.

3.3. Cu(II)과 Cd(II)의 흡착반응속도

등온 흡착실험에서 Cu의 경우가 Cd에 비하여 높은 흡착제거효율을 보여주었으며, 바이오차 온도조건별 중금속 흡착성능을 보면 500°C에서 제조된 B500이 가장 높은 중금속 제거효율을 보여주었다. 본 장에서는 pseudo-first-order(Eq. (3))와 pseudo-second-order(Eq. (4)) 반응속도식을 이용하여 B500과 활성탄의 Cu 흡착제거 기작을 좀 더 알아보았다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_2 t}{2.303} \quad (3)$$

**Fig. 5.** Pseudo-first order kinetics for Cu(II) adsorption.

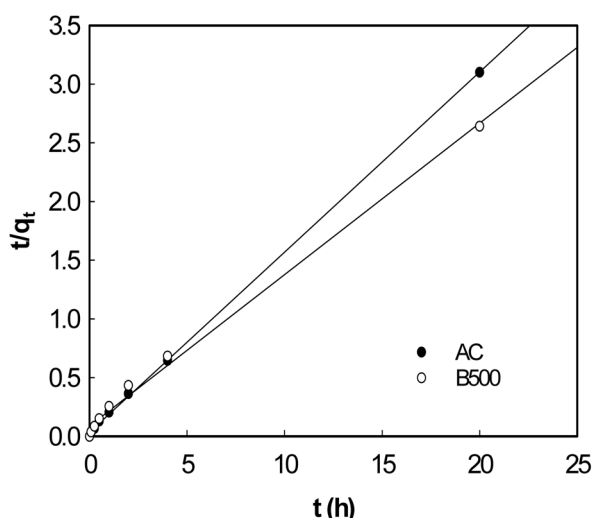
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

여기서 q_t 와 q_e (mg/g)는 각각 반응시간 t (h)와 평형상태에서 흡착된 Cu의 흡착량을 나타내며, k_1 (1/h)와 k_2 (g/(mg·h))는 pseudo-first-order와 pseudo-second-order 흡착 반응식의 속도상수를 나타낸다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 B500에 의한 Cu의 흡착반응은 2시간 내에 대부분 종료되는 것으로 나타났다. Fig. 5에서와 같이 시간 t 와 $\log[(q_e - q_t)/q_e]$ 의 선형 그래프를 나타내어보면 pseudo-first order 흡착반응속도상수 k_1 은 그래프의 기울기로부터 얻을 수 있으며 q_e 는 y축 절편으로부터 구할 수 있다. Table 3에 계산된 k_1 , q_e 와 r^2 값들을 보면 선형상수값이 비교적 낮은 값을 보여주고 있음을 알 수 있으며($r^2 < 0.978$). 또한 q_e 값은 실험값보다 작음을 알 수 있다. 따라서 Cu 흡착반응은 pseudo-first order 반응속도식을 완전하게 따르는 않는 것으로 판단되

Table 3. Kinetic parameters for the adsorption of Cu(II) onto biochar B500 and activated carbon based on the pseudo-first and pseudo-second order equations

	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
	k_1 (h^{-1})	q_e (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg · min)	q_e (mg/g)	r^2
AC	0.026	2.655	0.689	0.577	6.667	0.999
B500	0.036	5.167	0.978	0.181	7.874	0.997

**Fig. 6.** Pseudo-second order kinetics for Cu(II) adsorption.

며 보다 높은 차수의 반응속도식이 적용되어야 함을 알 수 있었다.

Fig. 6에서와 같이 시간 t 와 t/q_t 의 관계그래프를 그려보면 pseudo-second order 흡착상수 값인 k_2 와 q_e 를 기울기와 y축 절편에서 얻을 수 있다. Table 3에 나타낸 계산된 k_2 , q_e 와 r^2 값들을 pseudo-first order 흡착상수 값들과 비교하여 보면 먼저 선형계수 r^2 값이 더 높은 값을 나타내었으며(>0.997) 이는 본 흡착시스템이 pseudo second order model 식에 더 잘 적용됨을 알 수 있다. 또한 활성탄과의 흡착반응속도를 비교해볼 때 활성탄의 경우가 빠른 것으로 나타났다(k_2 : 0.577 for AC, 0.181 for B500).

4. 결 론

본 연구는 커피음료를 제조하고 부산물로 남는 폐 커피슬러지를 열분해하여 제조한 바이오차를 대상으로 수용상의 Cu와 Cd와 같은 중금속의 흡착성능을 알아보았으며, 실험결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 바이오차의 제조 온도가 높을수록 중금속과 같은 양이온들을 치환할 수 있는 바이오차의 CEC 값은 증

가하는 것으로 나타났으며 500°C 이후에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

- Cu와 Cd 모두 바이오차의 흡착은 mono layer 흡착 반응인 Langmuir model식에 더 잘 따르는 것으로 나타났으며 이는 커피슬러지 바이오차의 경우에 중금속 흡착이 주로 물리적 흡착에 의한 것으로 비표면적이 반응에 중요한 영향인자임을 보여주고 있다.
- 흡착반응속도에 있어서는 Cu와 Cd 모두 pseudo-second order kinetic model에 잘 맞는 것으로 나타났으며 대부분 2시간 이내에 흡착반응이 평형상태에 도달하는 빠른 흡착반응속도를 보여주었다.
- 제조온도조건별 중금속 흡착능력은 500°C 조건에서 제조한 바이오차의 경우가 가장 높게 나타났다. 이는 일반적으로 제조 온도조건이 증가할수록 비표면적은 증가하게 되는데 흡착반응이 비표면적에 비례하는 물리적 흡착 외에도 바이오차 표면에 존재하는 관능기에 의한 화학적 흡착기작도 반응에 기여하는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 “The GAIA Project”와 ET 교육지원사업의 지원으로 수행되었다.

참 고 문 헌

- 김정대, 2008, 목질계 바이오매스 에너지화를 위한 처리기술 및 방안 검토, 유기성자원학회 학술발표대회논문집, 유기성자원학회, p. 97-111.
- 이수민, 2011, 목재를 이용한 새로운 유전(油田) 개발, 임업정보, p. 88-92.
- Aristidis, N.A. and Kallirroy-Ioanna, G.I., 2010, Development of a sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for electrothermal atomic absorption spectrometry by using a hydrophobic sorbent material: Determination of lead and cadmium in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, **668**, 35-40.
- Cao, X., Ma, L., Gao B., and Willie H., 2009, Dairy-Manure

- Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3285-3291.
- Dinesh, M., Charles, U.P.Jr, Mark. B., Fran, S., Ben, Y., Javeed, M., Philip, H.S., Maria, F.A.-F., Vicente, G.-S., and Henry, G., 2007, Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid and Interface Science*, **310**, 57-73.
- Ednilton, M.G., Adriana, da S., and Valfredo, A.L., 2006, Pre-concentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC, *J. Hazardous Materials*, **B136**, 757-762.
- Fábio, K., Fábio, F.S., Rúbia, K., Alexandre, L.S., and Pedro, V.O., 2008, Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure, *Talanta*, **75**, 246-252.
- Laird, D.A., Brown, R.C, Amonette, J.E., and Lehmann, J., 2009, Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar, *Biofuel. Bioprod. Bior*, **3**, 547-562.
- Lehmann, J. and Joseph, S., 2009, Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, Ltd.
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., and Wang, S.R.Q., 2012, Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar, *Water Research*, **46**, 854-862.
- Luke, B. and Marta, M., 2011, The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, *Environmental Pollution*, **159**, 474-480.
- Minori, U., Isabel, M.L., Thomas, K.K., Chang, S., Lynda, H.W., and James E.R., 2010, Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , and Pb^{II}) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil, *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 5538-5544.
- Shahryar, A., Kobra, K., and Freshteh, A., 2011, Simultaneous determination of ultra trace amounts of lead and cadmium in food samples by adsorptive stripping voltammetry. *Food Chemistry*, **128**, 254-257.
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D.N., and Rajagopalan, N., 2010, Sorption properties of green waste biochar for two triazine pesticides, *J. Hazardous Materials*, **181**, 121-126.